

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158871

(P2001-158871A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001. 6. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/04		C 0 8 G 65/04	4 J 0 0 5
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 3 7
101/00		101/00	4 J 0 3 8
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-342775	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年12月2日 (1999. 12. 2)	(72) 発明者	芝 健一 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	宮永 清一 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面改質剤

(57) 【要約】

【課題】 少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤の提供。

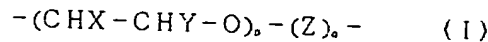
【解決手段】 一般式 (I) で表される無機固体の表面改質剤、及びこの表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びにこの表面改質剤と無機固体とを含有する組成物。

$-(CHX-CHY-O)_p-(Z)_q-$ (I)

【式中、Xは水素原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基を含んでもよい炭素数1~30の炭化水素基等、Yはエステル基を含んでもよい炭素数6~30の炭化水素基等、Zは $-(CHX-CHY-O)-$ で表される重合単位と共重合可能なモノマー由来の重合単位、 $p \geq 4$ 、 $q \geq 0$ である。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される構造を有する、無機固体の表面改質剤。



【式中、X；水素原子を示すか、カルボキシル基を示すか、ヒドロキシル基を示すか、エステル基を含んでもよい炭素数1～30の炭化水素基を示すか、又は $-(A^1O)_i$ 、 $-R^1$ で表される基を示す。ここで、 R^1 は炭素数1～25の炭化水素基、 A^1 は炭素数2～3のアルキレン基、 i は1～50の数を示す。Y；エステル基を含んでもよい炭素数6～30の炭化水素基を示すか、又は $-(A^2O)_j$ 、 $-R^2$ で表される基を示す。ここで、 R^2 は炭素数1～25の炭化水素基、 A^2 は炭素数2～3のアルキレン基、 j は1～50の数を示す。Z； $-(CHX-CHY-O)_p$ で表される重合単位と共重合可能なモノマー由来の重合単位を示す。p、q；それぞれの重合単位の繰返し数を示し、 $p \geq 4$ 、 $q \geq 0$ である。】

【請求項2】 請求項1記載の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体。

【請求項3】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する合成樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するゴム組成物。

【請求項5】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するワックス組成物。

【請求項6】 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機固体を各種媒質に分散させるために有用な表面改質剤、及び表面改質された無機固体、並びにこれを含有する、合成樹脂分野等に有用な組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、導電性金属粉、ガラスファイバー、カーボンファイバー、粘土鉱物、顔料(金属酸化物やレーキ)等の無機固体が種々の目的のために、合成樹脂組成物、ワックス組成物又は液体組成物の配合物として、あるいはそれ自身が機能性粉体(例えば化粧料用粉体)として用いられている。この場合、無機固体の表面特性が各種組成物又は機能性粉体の物性に大きく影響し、しばしば意図した機能の実現を著しく抑制する。

【0003】例えば、合成樹脂組成物や液体組成物において、無機固体表面の有機親和性の欠如が媒質(以下、組成物において連続相を形成するものを媒質という)との界面剥離や無機固体の凝集をもたらし、作業性が大幅に低下するだけでなく、これが、材料強度の大幅低下や

脆弱化、色相悪化、不導体化、顔料の沈降分離といった致命的な問題の原因となる。また、機能性粉体において、凝集体の生成、帯電特性や流動性の低下、きしみ感等の不快な感触の発現等を引き起こす。これらの問題は無機固体を多量に使用した場合や微細な無機固体を使用した場合のように媒質と無機固体の界面の総面積が大きくなる場合に特に顕著となり、無機固体のより有効な利用を大幅に制限する。

【0004】このような問題を緩和するために、各種の表面改質剤が用いられてきた。例えばシランカップリング剤は極めて高価である上、これにより表面処理された無機固体表面の有機親和性は十分なものではなかった。さらに、シランカップリング剤が有効に働くのはその官能基の特性上、シリカ、ガラスファイバー、アルミナ等の無機固体に限定され、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、グラファイト等、反応性に欠けるものには全く機能しないという重大な欠点を有していた。

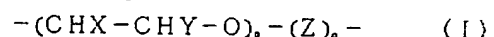
【0005】その他の安価な無機固体の表面改質剤として、アニオン、カチオン又はノニオン性の低分子界面活性剤や脂肪酸が用いられることがあるが、これらの無機固体表面の被覆力は極めて弱く、表面改質剤として極めて限定的な領域でしか使用することができなかった。

【0006】本発明の課題は、幅広い各種無機固体について、少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、その結果、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤を提供することである。また、本発明の課題は、このような表面改質剤で表面処理された無機固体及びこれを含有する組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で表される構造を有する、無機固体の表面改質剤(以下、本発明の表面改質剤という)、及び本発明の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びに本発明の表面改質剤と無機固体とを含有する組成物を提供する。

【0008】



【式中、

X；水素原子を示すか、カルボキシル基を示すか、ヒドロキシル基を示すか、エステル基を含んでもよい炭素数1～30の炭化水素基を示すか、又は $-(A^1O)_i$ 、 $-R^1$ で表される基を示す。ここで、 R^1 は炭素数1～25の炭化水素基、 A^1 は炭素数2～3のアルキレン基、 i は1～50の数を示す。

Y；エステル基を含んでもよい炭素数6～30の炭化水素基を示すか、又は $-(A^2O)_j$ 、 $-R^2$ で表される基を示す。ここで、 R^2 は炭素数1～25の炭化水素基、 A^2 は炭素数2～3のアルキレン基、 j は1～50の数を示す。

Z: $-(CHX-CHY-O)-$ で表される重合単位（以下エテル重合単位という）と共重合可能なモノマー由来の重合単位を示す。

p, q: それぞれの重合単位の繰り返し数を示し、 $p \geq 4$, $q \geq 0$ である。] 本発明の表面改質剤は、無機固体の表面に吸着することによりその表面の有機親和性を向上させるものである。

[0009]

〔発明の実施の形態〕〔1〕無機固体

本発明における無機固体の種類や形態に制限はない。例えば、(イ) シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化フェライト、コバルト変性酸化鉄、マグネタイト、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、酸化インジウム-酸化スズ(ITO)、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物、(ロ) 水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、(ハ) 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム(石膏)、硫酸バリウム、塩化ナトリウム、チタン酸カリウム、タルク等のその他金属塩、(ニ) 窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化ケイ素、シリコンカーバイド等の非酸化物系セラミックス類、(ホ) $\alpha-Fe$ 粉、銀粉、銅粉、ケイ素粉等の金属粉、(ヘ) カーボンブラック、グラファイト、カーボンウィスカー等の炭素材、(ト) マイカ、スメクタイト(モンモリロナイト等)、セリサイト等の粘土鉱物、(チ) ガラスファイバー、カーボンファイバー、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維等の無機繊維材、 β -ウォラストナイト、ソノライト、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、テトラボット状酸化亜鉛、塩基性硫酸マグネシウム繊維、窒化ケイ素繊維等の繊維状あるいは針状無機固体、(リ) ベンガラ、鉛白、黄鉛、紺青、チタン白等の無機顔料、(ヌ) フタロシアニンブルー、染色レーキ等の金属イオン含有有機顔料(本発明において、金属イオンを含有していれば、有機顔料も本発明の無機固体とする。)等が使用できる。これらの無機固体の2種以上を混合して用いてもよい。

[0010] また、形態として、粒子状でも針状でも、または繊維状でもよい。粒子状である場合、その平均粒径は0.8nm~1nmが好ましく、さらに好ましくは3nm~300 μ mであり、特に好ましくは5nm~10 μ mである。針状である場合、その平均粒径は0.8nm~1nmが好ましく、さらに好ましくは3nm~300 μ mであり、特に好ましくは5nm~50 μ mである。繊維状である場合、その断面の平均直径は0.8nm~1nmが好ましく、さらに好ましくは3nm~300 μ mであり、特に好ましくは5nm~10 μ mである。

[0011] [2] 表面改質剤

一般式(1)において、Xが炭素数1~30の炭化水素基である場合、炭化水素基の好ましい例として、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル

基、アルキルアリール基等が挙げられ、アルキル基又はアルケニル基が特に好ましい。また、その炭素数の範囲は、好ましくは1~22、さらに好ましくは1~18であり、その例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基等が挙げられる。また、この炭化水素基はエステル基を含んでいてもよく、その例としてメチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、t-ブチルエステル基、オクチルエステル基、デシルエステル基、ドデシルエステル基、セチルエステル基、ステアリルエステル基等が挙げられる。

[0012] 一般式(1)において、Yが炭素数6~30の炭化水素基である場合、炭化水素基の好ましい例としてアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基等が挙げられ、アルキル基又はアルケニル基が特に好ましい。また、その炭素数の範囲は、好ましくは6~22、さらに好ましくは8~18であり、その例として、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基等が挙げられる。また、この炭化水素基はエステル基を含んでいてもよく、その例として、ヘキシルエステル、オクチルエステル基、デシルエステル基、ドデシルエステル基、セチルエステル基、ステアリルエステル基等が挙げられる。

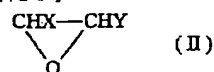
[0013] 一般式(1)において、X及びYがそれぞれ $-(A^1O)_i-R^1$ で表される基及び $-(A^2O)_j-R^2$ で表される基である場合、 R^1 及び R^2 の炭化水素基の好ましい例は、それぞれ前述のX及びYのエステル基を含まない炭化水素基として例示したものが挙げられる。また、 A^1 及び A^2 として、エチレン基又はプロピレン基が例示され、i及びjは、それぞれ好ましくは1~30、さらに好ましくは2~10である。

[0014] 一般式(1)において、p及びqはそれぞれ、 $p \geq 4$, $q \geq 0$ であるが、好ましくは $p = 4 \sim 2,000,000$, $q = 0 \sim 1,000,000$, より好ましくは $p = 5 \sim 1,000,000$, $q = 0 \sim 500,000$, さらに好ましくは $p = 10 \sim 100,000$, $q = 0 \sim 50,000$ である。

[0015] 本発明の表面改質剤は、例えば、重合触媒存在下、一般式(II)で表される置換エポキシド(以下置換エポキシド(II)と略記)を重合させるか、あるいは置換エポキシド(II)と、それと共重合し得るその他のモノマー(以下Zという)とを共重合させることにより製造される。

[0016]

〔化1〕



【0017】〔式中、X及びYは前述の意味を示す。〕
本発明の表面改質剤は、X、Yが複数の種類からなる、すなわち置換基の構造の異なる2種類以上の置換エポキシド(II)からなってもよい。その場合、エーテル重合単位の配列様式は、ブロック、交互、ランダムいずれであってもよい。また、表面改質剤が重合単位Zを有する場合、エーテル重合単位と重合単位Zとの配列様式はブロック、交互、ランダムいずれであってもよい。

【0018】モノマーZとして、エチレンオキシド、置換エポキシド(II)以外の置換エポキシド、又はエポキシド以外のアニオン重合性モノマーが例示される。好ましい例として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の炭素数2~4のアルキレンオキシド、グリシドール、アルキルグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン、4又は6又は7員環ラクトン類、5又は6員環カーボネート類、ラクタム類、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、ブタジエン、イソブレン、炭素数5~22の末端オレフィン等が例示される。このうち特に好ましいものとしてエチレンオキシド、プロピレンオキシドが挙げられる。このようにZがエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの場合、エーテル重合単位におけるXとして、より好ましくは水素原子又は炭素数1~8の炭化水素、特に好ましくは水素原子であり、Yの炭化水素基の炭素数として、より好ましくは6~22、特に好ましくは8~18である。このときの重合度は、好ましくは $p=10\sim1,000,000$ 、 $q=5\sim100,000$ 、特に好ましくは $p=50\sim100,000$ 、 $q=10\sim10,000$ である。さらに、このときのpとqの比は、好ましくは $p/q=40/60\sim99/1$ 、特に好ましくは $p/q=60/40\sim95/5$ である。

【0019】また、本発明の表面改質剤を得る方法として、このようにモノマーの重合のみで直接得る方法以外にも、一旦重合したポリマーにさらに反応を加えることによって、最終の目的物を得る方法もある。

【0020】〔3〕表面改質剤で表面被覆された無機固体

本発明の表面改質剤で表面の一部又は全てを被覆することによって、表面の有機親和性の改善された無機固体を得ることができる。特に無機固体表面が高い親水性を示す場合、本発明の表面改質剤の主鎖のエーテル結合及びその近傍の構造に由来する親水性部位が無機固体表面との間に強い親和性を持つため、無機固体表面を強固に被覆することができる。さらにエーテル重合単位のXやYが疎水性の構造をしている場合は、結果として無機固体表面を強固な結合力を介して疎水化することができる。被覆方法は、湿式混合法、乾式混合法のいずれであってもよい。また、本発明の表面改質剤が常温(例えば、25℃)で液状であるか又は加温により溶融して液状となる場合、この融解状態で無機固体と混合してもよい。

【0021】本発明の表面改質剤が無機固体表面を被覆する場合の表面改質剤の使用量は、無機固体の比表面積、即ち平均粒径や多孔度等に依存するが、無機固体100重量部に対し、本発明の表面改質剤0.001~300重量部が好ましく、さらに好ましくは0.05~100重量部である。

【0022】〔4〕無機固体含有組成物

本発明の無機固体含有組成物を構成する媒質は、有機物であれば何でもよい。本発明の組成物を得る場合、無機固体を表面改質した後、媒質と混合してもよいし、媒質と表面改質剤との混合物に無機固体を混合してもよいし、媒質と無機固体の混合物に表面改質剤を混合してもよい。本発明の表面改質剤の使用量は〔3〕項で述べた通りである。

【0023】(4-1) 合成樹脂組成物

合成樹脂として、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、AES樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリアリルアミン、ポリフェニレンオキシド、石油樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリジメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等の熱可塑性樹脂及びそれらの誘導体、並びにそれらを含む共重合体や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂及びそれらの誘導体が例示される。この場合、合成樹脂100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01~500重量部、さらに好ましくは0.1~300重量部配合される。

【0024】本発明の表面改質剤は無機粒子が微分散した樹脂組成物を与えるが、ここで無機粒子として不燃性又は難燃性の無機化合物を用いると、樹脂組成物の実用上の機械的物性を損なうことなく、その難燃性を著しく向上させることができる。

【0025】この場合における無機固体として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物、珪砂等の水和金属化合物、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 等の酸化アンチモン系、スズ酸亜鉛、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸

化ジルコニウム、酸化スズ、赤リン、粘土鉱物、カーボンブラック等が挙げられる。これら無機固体の平均粒径は0.001~100 μ mが好ましく、さらに好ましくは0.01~20 μ mである。

【0026】上述の無機固体の他、臭素化合物系、塩素化合物系、窒素化合物系、リン化合物系のような有機系難燃剤、脂肪酸金属塩、シリコン化合物等を含有していてもよい。

【0027】ここで用いられる樹脂として、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン/メチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン等が好ましいものとして挙げられる。また、これらに酸無水物、カルボン酸等の極性基等を導入したものも用いることができる。また、目的に応じてこれらを単独又は2種類以上用いることもできる。

【0028】難燃性樹脂組成物における無機粒子の配合量は、無機固体の種類、樹脂の種類、成形後の形状、求められる難燃性のレベルや樹脂物性等により適宜決定されればよいが、樹脂100重量部に対して30~300重量部が好ましく、さらに好ましくは50~200重量部である。

【0029】本発明の表面改質剤の使用量は、無機難燃剤100重量部に対し好ましくは0.05~30重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは0.2~5重量部である。

【0030】その他、滑剤、核剤、可塑剤、充填剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、発泡剤、架橋剤等の各種添加剤を含有してもよい。

【0031】(4-2) ゴム組成物

ゴムとして、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、ノルボルネンゴム、エビクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムや熱可塑性エラストマー等の合成ゴムが例示される。なお、ゴム組成物を得るには、架橋操作を行う前に無機固体及び本発明の表面改質剤を混合しておくことが好ましい。

【0032】この場合、ゴム100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01~500重量部、さらに好ましくは0.1~300重量部配合される。

【0033】本発明の表面改質剤は塩基性度の高い金属

水酸化物をも強力に疎水化できるため、これを添加した金属水酸化物粒子含有ゴム組成物はタイヤトレッドとして極めて優れた特性を発現する。

【0034】この場合における金属水酸化物として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が例示でき、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムが特に好ましい。これら金属水酸化物の平均粒子径は好ましくは5nm~10 μ m、さらに好ましくは10nm~1 μ mである。

【0035】金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物における金属水酸化物粒子の配合量は、ゴム100重量部に対し、5~150重量部が好ましいが、この他に20~100重量部のカーボンブラックを併用することが好ましい。この場合、金属水酸化物とカーボンブラックを合わせた全無機粒子量は、30~200重量部が好ましい。また、この範囲内において、シリカ、タルク、アルミナ等その他の無機粒子を含有していてもよい。なお、好ましいカーボンブラックとして、HAF、ISAF、SAF等が挙げられ、ISAF又はSAFが特に好ましい。

【0036】ここで、本発明の表面改質剤の使用量は、無機粒子(全量)100重量部に対し、好ましくは0.05~30重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは0.2~5重量部である。

【0037】タイヤトレッド用ゴムとしては、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、あるいはこれらの混合物が好ましいが、これら以外のゴムとして、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム等を含有していてもよい。

【0038】その他、金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物は、硫黄等の加硫剤や各種の加硫促進剤を含有していてもよい。また、老化防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、アロマティックオイルやその他の樹脂成分等、各種の添加剤を含有していてもよい。

【0039】(4-3) ワックス組成物

ワックスとして、常温(例えば25℃)で固体又は半固体状のワックス状のものが使用され、例えばキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木蠟、蜜蠟、ラノリン等の天然ワックスや、パラフィンワックス、マイクロワックス、ベトローラム等の石油ワックス、ポリエチレンワックス、硬化ひまし油等が挙げられる。

【0040】この場合、ワックス100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01~500重量部、更に好ましくは0.1~300重量部配合される。

【0041】(4-4) 液体組成物

液体として、ペンタン、ヘキサン、ガソリン、トルエン、キシレン、石油エーテル等の炭化水素系溶剤や、シンナー、酢酸エチル、シクロヘキサノン、エーテル、テ

トラヒドロフラン等に代表されるエーテル、エステル、又はケトン系の極性溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、液状ゴム、流動パラフィン、潤滑油、ギヤーオイル、シリコン油等が例示される。

【0042】この場合、液体 100重量部に対し、無機固体は好ましくは 0.005~300 重量部、更に好ましくは 0.05~100重量部配合される。

【0043】

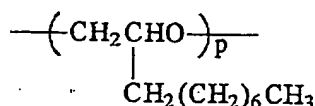
【実施例】合成した表面改質剤の数平均分子量（以下Mnと略記する）は、GPC測定により標準ポリスチレン換算の分子量として求めた。測定には、ウォーターズ社製150C型を使用、カラムは昭和電工社製Shodex HT-806、Shodex HT-803（×2本）を用いた（カラム温度：130°C、溶離液：o-ジクロロベンゼン）。

【0044】合成例1

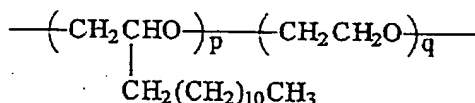
【0045】

【化2】

表面改質剤①

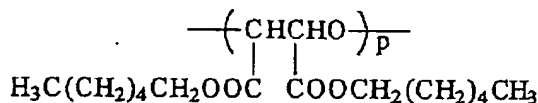


表面改質剤③



【0052】モノマーとして1,2-エポキシテトラデカン40gとエチレンオキシド10gを用いた以外は合成例1と同様にして、微黄色固体の表面改質剤③を得た。Mnは4200であった。

表面改質剤④



【0055】モノマーとしてエポキシコハク酸ジヘキシルエステル50gを用いた以外は合成例2と同様にして微黄色固体の表面改質剤④を得た。本品は側鎖に長鎖アルキルエステル基を有する改質剤である。Mnは6300であった。

【0056】合成例5

【0057】

【化6】

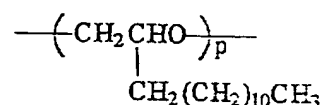
*【0046】トルエン中、1,2-エポキシデカン50gを、サマリウムアルコキシド-メチルアルモキサン触媒1モル%（モノマー全量に対するモル%、以下同様）を用いて重合した（130°C、12時間）、反応液から再沈精製により、白色固体の表面改質剤⑤を得た。本品は、側鎖にアルキル基を有する改質剤である。Mnは3.2万であった。

【0047】合成例2

【0048】

【化3】

表面改質剤②



【0049】トルエン中、1,2-エポキシテトラデカン10gを用いた以外は合成例1と同様にして、微黄色固体の表面改質剤②を得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基を有する改質剤である。Mnは1.4万であった。

【0050】合成例3

【0051】

【化4】

*

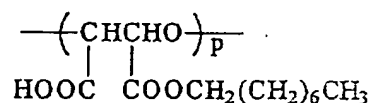
※【0053】合成例4

【0054】

【化5】

※

表面改質剤⑤



【0058】モノマーとしてエポキシコハク酸モノオクチルエステル50gを用いた以外は合成例2と同様にして微黄色固体の表面改質剤⑤を得た。本品は側鎖の一部に長鎖アルキルエステル基を有する改質剤である。Mnは

3200であった。

【0059】実施例1

超微粒子無水シリカ（日本アエロジル社製、アエロジル200；平均粒径：12nm、BET比表面積：200±25m²/g）500gをヘンシェルミキサーで攪拌しながら、表面改質剤①の10%トルエン溶液25mLを添加した。換気しながら5分間攪拌し、ポリエーテルで表面処理された超微粒子シリカを得た。

【0060】比較例1

実施例1と同じ超微粒子無水シリカ500gをヘンシェルミキサーで攪拌しながら、γ-アミノプロピルトリエト

* キシシランの10%エタノール溶液25mLを添加した。5分間攪拌した後、120℃のオーブンで1時間加熱処理し、シランカップリング剤処理された超微粒子シリカを得た。

【0061】試験例1

実施例1及び比較例1で得た有機表面処理超微粒子シリカをそれぞれ加圧機で圧縮してペレット（直径40mm、厚さ5mm）を成形した。大気中でこのペレット表面に対する水の接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

界 面	実施例 1	比較例 1
水/空気	110°	92°

【0063】実施例2

ポリスチレン（旭化成工業社製、スタイロン666）90g、シリカ（日本シリカ社製、ニップシールAQ）10g、表面改質剤③0.2gを、160℃のロール混練機で5分間熔融混練し、シリカ含有ポリスチレン組成物を得た。

【0064】比較例2

表面改質剤③の代わりに、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.2gを用いた以外は、実施例2と同様にし、シリカ含有ポリスチレン組成物を得た。

※【0065】試験例2

実施例2及び比較例2で得たポリスチレン組成物の一部をそれぞれ厚さ0.5mmの板状にプレス成形した。このプレートを無作為に10カ所選んで光学顕微鏡で写真撮影（倍率：100倍）し、得られた写真画像を画像解析することにより、その中に含まれるシリカ凝集粒の個数を算出した。結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

	実施例 2	比較例 2
2μm以上のシリカの割合 (%)	5	34
10μm以上のシリカの割合 (%)	0	11

【0067】実施例3

天然ゴム（RSS1号）360g、スチレン-ブタジエンゴム（日本ゼオン社製、ニッポール#1502）240g、カーボンブラック（東海カーボン社製、シースト300）300g、表面改質剤③0.75gを、140℃の小型バンバリーミキサーで4分間素練りを行った後、これを70℃のロール混練機に移し、硫黄18g、加硫促進剤2種（ジベンゾチアジルスルフィド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）各3gを加え、さらに7分間混練した。得られたゴム組成物の一部を厚さ2mmの板状にプレス成形した（170℃、15分間）。

【0068】比較例3

表面改質剤③の代わりに、ジアルキルスルホコハク酸ソーダ（花王社製、ベレックスOT-P）15gを用いた以

★外は、実施例3と同様にして、ゴム組成物を得た。

【0069】試験例3

実施例3及び比較例3で得たゴム組成物の動的粘弾性をアイティー計測制御社製DVA-225を用いて測定した。50℃における貯蔵弾性率とtanδの値を表3に示す。実施例3のゴム組成物の弾性率が高いことは、本発明の表面改質剤によりゴム中でカーボンブラックがより微分散していることを示す。他方で、実施例3のゴム組成物のtanδ値が小さいことは、本発明の表面改質剤が従来の分散剤より強固にカーボンブラック表面に固着し、界面でのエネルギーロスが減少していることを示している。

【0070】

【表3】

	実施例 3	比較例 3
貯蔵弾性率[50℃](Pa)	1.05×10 ⁷	4.48×10 ⁵
tan δ[50℃]	0.102	0.115

【0071】実施例4

ベンガラ（バイエル社製、バイフェロックス140M）6.0g、表面改質剤②0.12gを流動パラフィン50g中に添加し、70℃に加温しながら十分に攪拌した後、室温まで放冷した。

【0072】比較例4-1

実施例4と同じベンガラ6.0gを50gの流動パラフィン中に添加し、70℃に加温しながら十分に攪拌した後、室温まで放冷した。

【0073】比較例4-2

実施例4と同じベンガラ6.0gに、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.3gを含むエタノール溶液を噴

霧、風乾後、120℃で1時間加熱処理し、シランカップリング剤で処理されたベンガラを得た。これを50gの流動パラフィン中に添加し、70℃に加温しながら十分に攪拌した後、室温まで放冷した。

【0074】試験例4

実施例4、比較例4-1及び4-2で得たベンガラの流動パラフィン分散液を40℃の恒温室で保存し、分散状態の変化を目視で観察した。また、放冷直後の分散液の発色を目視で評価した。結果を表4に示す。

10 【0075】

【表4】

	実施例 4	比較例 4-1	比較例 4-2
分散状態	3ヶ月間、沈降なし	保存開始直後に沈降	3日後にほぼ沈降
彩 度	大幅に向上	悪 い	わずかに向上

【0076】実施例5-1

ポリエチレンワックス（東洋ペトロライト社製、ポリワックス655；融点：102℃）10gと、ミリスチン酸n-ブチル40gを加熱混合後放冷し、素ワックス50gを得た。これと、実施例4と同じベンガラ6.0g、表面改質剤④0.12gを50℃で10分間ロール混練後、成形し、ベンガラ-ワックス組成物を得た。

【0077】実施例5-2

表面改質剤④の代わりに表面改質剤⑤を0.12g用いた以外は、実施例5-1と同様にして、ベンガラ-ワックス組成物を得た。

【0078】比較例5-1

実施例5-1記載の素ワックス50gと、ベンガラ6.0g ※30

※を、50℃で10分間ロール混練後、成形し、ベンガラ-ワックス組成物を得た。

20 【0079】比較例5-2

実施例5-1記載の素ワックス50gと、比較例4-2記載のシランカップリング剤で処理されたベンガラ6.3gを、50℃で10分間ロール混練後、成形し、ベンガラ-ワックス組成物を得た。

【0080】試験例5

実施例5-1及び5-2、比較例5-1及び5-2で得たベンガラ-ワックス組成物の発色を目視で評価した。結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

	実施例 5-1	実施例 5-2	比較例 5-1	比較例 5-2
発色評価	彩度が大幅に向上 明茶褐色	彩度がかなり向上 明茶褐色	彩度悪い 暗褐色 肉眼で凝集粒子を 識別可能	彩度やや向上 茶褐色

【0082】実施例6

表面改質剤②3.0gをクロロホルム300gに溶解し、これに水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5）150gを添加し、ディスパーザーで十分攪拌した。これを十分乾燥させることで水酸化マグネシウムの表面処理物を得た。この表面処理された水酸化マグネシウム150g、低密度ポリエチレン（住友化学工業社製、スミカセンF208-1）100g、滑剤としてステアリン酸（花王社製、ルナックS-40）0.1gを、120℃のロール混練機で30分間熔融混練し、水酸化マグネシウム含有ポリ

エチレン組成物を得た。

【0083】比較例6-1

表面改質剤②の代わりに、ステアリン酸（花王社製、ルナックS-40）3.0gを用いた以外は実施例6と同様にして、水酸化マグネシウムの表面処理物を得た。この表面処理された水酸化マグネシウム150g、低密度ポリエチレン（住友化学工業社製、スミカセンF208-1）100gを、120℃のロール混練機で30分間熔融混練し、水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物を得た。

【0084】比較例6-2

表面処理された水酸化マグネシウムとして、キスマ5 B（協和化学工業社製）を150g用いた以外は比較例6-1と同様にして、水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物を得た。

【0085】実施例7

水酸化マグネシウムの代わりに水酸化アルミニウム（昭和電工社製、ハイジライトH-42M）150gを用いた以外は、実施例6と同様にして、水酸化アルミニウム含有ポリエチレン組成物を得た。

【0086】比較例7

水酸化マグネシウムの代わりに水酸化アルミニウム（昭和

* 和電工社製、ハイジライトH-42M）150gを用いた以外は比較例6-1と同様にして、水酸化アルミニウム含有ポリエチレン組成物を得た。

【0087】試験例6

実施例6及び7、比較例6-1、6-2及び7で得たポリエチレン組成物の難燃性、引張破壊強さ及びIzod衝撃値を評価した。難燃性の評価はJIS K7201記載の酸素指数法に、引張破壊強さはJIS K7113に、Izod衝撃値はJIS K7110に従った。

10 結果を表6に示す。

【0088】

【表6】

		実 施 例		比 較 例		
		6	7	6-1	6-2	7
組 成 （ g ）	LDPE（スミカセンF208-1）	100	100	100	100	100
	Mg(OH) ₂ （キスマ5）	150		150		
	Mg(OH) ₂ （キスマ5B）				150	
	Al(OH) ₃ （ハイジライトH-42M）		150			150
	表面改質剤②	3.0	3.0			
	ステアリン酸	0.1	0.1	3.0	3.0	3.0
評 価	酸素指数	37	38	33	32	34
	引張破壊強さ(MPa)	13.0	10.9	10.8	11.3	9.3
	Izod衝撃値(kgf·cm/cm)	7.0	6.1	6.1	6.2	5.8

【0089】表6の結果から明らかなように、実施例6及び7の樹脂組成物は、それぞれ比較例6-1、6-2及び7の組成物に比べて難燃剤含有量が同じであるにもかかわらず酸素指数が上昇しており、難燃性の向上を示※

※している。これは、本発明の表面改質剤が脂肪酸よりも樹脂中での無機難燃剤の分散性に優れ、その表面積が増加していることを示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09G 1/16

識別記号

F I

C09G 1/16

テマコード (参考)

(72)発明者 織田 卓

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4J002 AA001 ACC01 AC011 AC081
AE031 BC031 DA036 DA056
DE076 DE086 DE096 DE126
DE146 DE186 DE236 DE246
DE266 DE286 DJ006 DK006
FB266
4J005 AA04 AA09 BA00
4J037 AA01 AA02 AA04 AA08 AA09
AA10 AA11 AA15 AA18 AA22
AA25 AA26 AA27 CC00 CC03
CC06 CC11 CC17 CC21 CC25
DD05 DD24 EE03 EE43 EE44
FF13 FF15
4J038 EA011 HA006 HA026 HA066
HA166 HA186 HA266 HA316
HA376 KA08 KA14 NA11